



TITLE:

メタルフリー磁性ソフトマテリアルの開発(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

武元, 佑紗

CITATION:

武元, 佑紗. メタルフリー磁性ソフトマテリアルの開発. 京都大学, 2018, 博士(人間・環境学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k21175>

RIGHT:

(続紙 1)

京都大学	博士 (人間・環境学)	氏名	武元 佑紗
論文題目	メタルフリー磁性ソフトマテリアルの開発		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>田村らは、スピンソースとしてキラル五員環ニトロキシドラジカル構造である DDPO (<i>trans</i>-2,5-dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidine-1-oxyl) 骨格を分子中央部に有し、そのため負の誘電異方性を示す一連の新規キラル純有機ニトロキシドラジカル液晶性化合物を合成してきた。ついで、それらの化合物について、超伝導量子干渉 (SQUID) 磁束計や電子スピン共鳴 (EPR) 分光計を用いて、低磁場下で磁化率の温度依存性を測定し、それらの結晶相から液晶相への相転移温度で磁化率が大きく増加する現象 (「正の磁気液晶効果」と命名) を発見した。もし、この「正の磁気液晶効果」に類似の現象が液晶以外のニトロキシドラジカル分子集合体でも発現するならば、この効果は一般的な磁性現象として、新しい磁気化学の展開を期待できる。</p> <p>本学位論文では、有機磁性ゲル化剤などの光学活性な両親媒性有機ニトロキシドラジカル化合物を合成し、これらの化合物から調製される有機磁性ゲルなどのメタルフリー磁性ソフトマテリアルについて、「正の磁気液晶効果」に類似の性質が観測されるか否か (磁気液晶効果の拡張) について検討している。同時に、これまで報告例のなかったデイスコチック液晶相を示すニトロキシドラジカル化合物を合成し、これが「正の磁気液晶効果」を示すか否かについても検討している。第一章は序論である。第二章では光学活性な新規磁性ヒドロゲル化剤の合成と構造・磁性が、第三章では光学活性な新規含グルコース両親媒性磁性化合物の合成とそれらを用いる有機ナノチューブの調製の試みが、第四章では新規ニトロキシドラジカル液晶性化合物の合成と構造・磁性が、それぞれ述べられている。以下、各章の要点を記す。</p> <p>第一章では、常磁性液晶と「正の磁気液晶効果」に関する概説および本研究の目的が述べられている。</p> <p>第二章では、磁性ヒドロゲル化剤の合成と会合構造、およびその磁場応答性が述べられている。申請者は、光学活性な (S,S) 体の DDPO 骨格と親水性基としてアミノ酸部位を含む光学活性な新規両親媒性磁性化合物の合成に成功し、それらのゲル化能の比較とヒドロゲルの分子会合構造の解明に取り組んだ。その結果、(S,S) 体の DDOP と、グリシンまたはアラニン部位を有する三種類の化合物 (前者は一種類のエナンチオマー、後者は二種類のジアステレオマー) のうち、D-アラニンを親水成分とするジアステレオマーのみがヒドロゲルを形成することを見出した。ついで、紫外分光法と円偏光二色性 分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等の顕微鏡観察、粉末X線回折と小角X線散乱 (SAXS) 測定、単結晶X線構造解析、EPR 分光法により、ヒドロゲルの構造解明に取り組んだ。その結果、水中においてこのゲル化剤が、(1) 一次元鎖</p>			

の形成、(2) アルキル側鎖間の疎水性相互作用による一次元鎖から二次元ナノシート構造への成長、(3) ニトロキシル基の酸素原子と隣接分子中のアミドのNH間の水素結合由来の二次元ナノシートの重なり合いによる扁平ナノファイバーの形成、(4) このナノファイバーが絡み合った三次元網目構造の形成、(5) 表面張力による三次元網目構造の内部への水分子の取り込み、などのプロセスを経て最終的にヒドロゲルを生成したと結論づけた。ついで、温度可変 EPR 分光法および SQUID 磁束計を用いて、得られたヒドロゲルのゲル-ゾル相転移に伴う磁性の変化を検討した。その結果、相転移の際に大きな磁性の変化は見られなかった。また、ヒドロゲルを凍結乾燥して得られた固体のキセロゲルにおいても常磁性的挙動が観察されるのみであった。したがって、固定された一次元鎖中では磁気液晶効果に類似の現象は発現せず、液晶相のような二次元の流動的分子間接触がこの磁性現象発現のためには必須であると結論づけている。

第三章では、D 体または L 体のグルコース部位を有する光学活性な新規両親媒性磁性化合物の合成と磁性ナノチューブの形成の可否について述べられている。申請者は、(S,S) 体の DDPO 骨格と親水性基としてグルコース部位を含む両親媒性磁性化合物の合成に成功し、50 nM 以下の希薄水溶液中においても分子間力に基づく自己集合が起こり、ナノファイバー構造を形成することを明らかにした。しかし、低分子有機ナノチューブの生成を確認できなかった。ついで、SQUID 磁束計を用いて、これらの両親媒性磁性化合物の粉末試料について磁気物性を測定したところ、常磁性的挙動が観察されるのみであった。

第四章では、新規ジラジカル液晶性化合物の合成とその磁気物性について述べられている。申請者は、分子のコア中に 2 個の DDPO 骨格を有し中心対称性の (R,S) 体のニトロキシドジラジカル液晶性化合物の合成に初めて成功した。偏光顕微鏡観察と SAXS 測定により、発現した液晶相をヘキサゴナルカラムナー相とスメクチック相と同定した。ついで、この (R,S) 体について SQUID 磁束計によりモル磁化率の温度依存性を測定したところ、固体-液晶相転移温度でモル磁化率の上昇は確認されなかった。一方、この (R,S) 体にジアステレオマー [(R,R) 体と (S,S) 体の 1 対 1 混合物] が 5 モル%程度混入したジラジカル液晶性化合物では、SQUID 磁束計による測定の結果、固体-液晶相転移温度でモル磁化率の大きな上昇が確認され、「正の磁気液晶効果」がジアステレオマーの存在により誘起されることが判明した。この原因を、ジアステレオマーの存在により液晶相のドメインの不均一性が増加し、不均一な分子間接触を示すドメイン領域が増加したため、と説明している。

以上のように本論文は、DDPO 骨格を分子中央部に有する、光学活性な新規両親媒性有機ラジカル化合物と新規有機ジラジカル液晶性化合物の合成に成功し、それらの分子集合体の構造と磁気物性の相関関係について報告している。中でも特筆すべきは、ジラジカル液晶性化合物が興味深い磁性を示した点であり、今後このメカニズムの解明が期待される。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、これまで合成例がなかった、分子の中央部にラジカル部位を有する低分子量の、光学活性な両親媒性純有機磁性化合物やディスコチック液晶相を示す純有機ジラジカル化合物の合成法の確立とそれらの化合物の分子集合体の構造と磁気特性を明らかにすることを目的として行われた研究の成果について報告している。言い換えるならば、本研究は、田村らにより報告された純有機ラジカル液晶性化合物が示したユニークな磁性現象である「正の磁気液晶効果」の機構解明と応用を目指した内容となっている。

申請者は、第二章では、光学活性なDDPO (*trans*-2,5-dimethyl-2,5-diphenylpyrrolidine-1-oxyl) 骨格に親水性のアミノ酸を結合させて光学活性な新規両親媒性磁性化合物の合成を検討し、合成した3種類の化合物のうち1種類のエナンチオマーがゲル化剤として多量の水分子をゲル化して、ヒドロゲルが生成することを見出している。生成したヒドロゲルの会合構造と磁性については、紫外分光法と円偏光二色性分光法、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡等の顕微鏡観察、粉末X線回折と小角X線散乱 (SAXS) 測定、単結晶X線構造解析、電子スピン共鳴 (EPR) 分光法を駆使して明らかにされ、分子会合によりヒドロゲルが形成されるまでのプロセスを合理的に説明している。しかし、ゲル-ゾル転移の際に大きな磁性の変化は観察されなかった。申請者はこの事実から、固定された一次元鎖中では「正の磁気液晶効果」に類似の磁性は発現せず、この磁性現象発現のためには、液晶相のような二次元の流動的分子間接触が必要であると結論づけた。

次に申請者は、第三章では、低分子磁性ナノチューブの合成を目指して、光学活性な DDPO 骨格に親水性のグルコースを結合させて、光学活性な4種類の新規両親媒性磁性化合物を合成した。これらの化合物はいずれも疎水性が高いため、希薄水溶液中でも分子間力に基づいて自己会合しやすい性質を示した。しかし、予想に反して、これらの化合物から有機ナノチューブラシキ構造体は得られず、1種類の化合物からナノファイバーの形成が確認されたのみであった。また、これら4種類の化合物について、超伝導量子干渉 (SQUID) 磁束計を用いて固体状態でのモル磁化率の温度依存性を測定したところ、キューリー・ワイス則に従う常磁性を示し、3種類の化合物のワイス温度が正の値となったが、極低温ではいずれも反強磁性的相互作用を示した。

第二章と第三章で合成された光学活性な新規両親媒性磁性化合物については、磁気共鳴画像法の造影剤や EPR 分光法のスピンプローブなど多くの利用法が想定され、

今後、特に生体医療分野への応用を期待できる。

最後に申請者は、第四章で述べているように、デイスコチック液晶相の発現を期待して、分子中に2個の DDPO 骨格と両側にそれぞれ3本の長鎖アルキル側鎖をもち、中心対称性を示すメソ体のニトロキシドジラジカル液晶性化合物の合成に初めて成功している。この化合物の液晶転移温度と液晶相の同定を、示差走査熱量計測定、偏光顕微鏡観察、X線回折測定の併用により検討したが、観察されたデイスコチック液晶相がヘキサゴナルカラムナー相かそれともレクタングュラーカラムナー相かを決定できなかった。最終的には、SAXS 測定によりヘキサゴナルカラムナー相と決定している。ついで、SQUID 磁束計を用いて、2 K から400 Kまでの温度範囲で、昇温と降温を繰り返すことにより、この化合物のモル磁化率の温度依存性とモル磁化の磁場依存性を測定した。その結果、これまで合成した純有機ニトロキシドモノラジカル液晶性化合物では見られなかった興味深い磁性の発現を見出すことができた。ほぼ純粋な (R,S) 体の第一昇温過程では「正の磁気液晶効果」が見られなかったが、2 K まで降温後の第二昇温過程で「正の磁気液晶効果」を観察している。また、ほぼ純粋な (R,S) 体にジアステレオマー [(R,R) 体と (S,S) 体の1対1混合物] が5モル%程度混入したジラジカル液晶性化合物では、第一昇温過程で「正の磁気液晶効果」が確認されている。これにより、ジアステレオマーの存在が「正の磁気液晶効果」を誘起することが判明した。申請者はこの原因を、ジアステレオマーが不純物として液晶相のドメインの不均一性を増加させたため、不均一な分子間接触を示すドメイン領域も増加したことによると説明している。この発見はこれまで未解明であった「正の磁気液晶効果」発現のメカニズムの解明に向けての大きな一歩であると思われる。

以上のように、本論文は、新規メタルフリー両親媒性磁性化合物の合成と、純有機ニトロキシドラジカル液晶性化合物が示す「正の磁気液晶効果」発現のメカニズム解明に向けて新しい情報を提供しており、次世代の磁性ソフトマテリアル開発のための新たな指針をも提示している。以上のことから本論文は、人間・環境学研究科 関連環境学専攻 分子・生命環境論講座の設立の趣旨にふさわしい研究であると認められる。よって、本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降